

Римар Т.Е.

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ХОЛОДНОГО СПІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА

У статті досліджуються властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла з метою визначення найбільш ефективного наповнювача для отримання цих матеріалів. Отримання композиційних матеріалів відбувається шляхом омонолічування рідкоскляного грануляту зв'язуючим, також на основі рідкого скла, що спінюється хімічним шляхом при температурі навколишнього середовища. Ефективність введення гранул полягає в зменшенні деформативності і усадочних явищ спінених матеріалів та запобіганні їх розтріскуванню завдяки зниженню внутрішньої напруги, підвищенні їх міцних показників, зменшенні гігроскопічності та водопоглинання. Як наповнювачі були використані в'язучі речовини – цемент і алебастр, які виконують функцію як наповнювача (підвищуючи в'язкість композиції), так і отверджувача (сприяючи утворенню каменеподібних тіл при реакції з водою). Під час введення цих речовин до складу рідкоскляного зв'язуючого вони зв'язують надмірну кількість води, яка міститься у рідкому склі, в своїй кристалічній решітці, що дозволяє підвищити міцність теплоізоляційних матеріалів. У разі виготовлення теплоізоляційних матеріалів холодного спінювання наповнювач виконує ще і роль стабілізатора піни, оскільки підвищує в'язкість рідкоскляної композиції та не дає піні осісти до моменту її отвердження. Для отримання якісного матеріалу необхідно, щоб швидкість гелеутворення рідкоскляної композиції була децю вище швидкості виділення газу. Комбінування алебастру з цементом задовольняє цю вимогу і дозволяє розширити часовий інтервал отвердження композиції, стабілізувати спінену систему і, як наслідок, отримати матеріал з низькою щільністю та достатньо високою міцністю, а також знизити його водопоглинання та сорбційну вологість. Такі матеріали характеризуються щільністю 244 кг/м³, яка в 2–3 рази нижче за окреме застосування цементу і алебастру при збереженні на такому ж рівні міцнісних показників, що позитивним чином впливає на теплоізоляційні властивості матеріалів та дасть змогу для ефективного їх використання для теплоізоляції різних будівель та споруд.

Ключові слова: композиційні теплоізоляційні матеріали, рідке скло, наповнювачі, в'язучі речовини, фізико-механічні властивості.

Постановка проблеми. Приблизно половина усієї споживаної у світі енергії йде, як відомо, на опалювання будівель і споруд. Проблема обмеженості енергетичних ресурсів перетворюється на гостру кризу у світі, викликаючи багато політичних і економічних питань. Тому важливою складовою частиною практично усіх національних програм перспективного розвитку, орієнтованих на всесвітню економію паливно-енергетичних ресурсів, є забезпечення максимально ефективної теплоізоляції систем обігріву і огорожуючих конструкцій будівель і споруд [1]. Основним принципом під час вибору ефективної теплоізоляції повинен бути принцип відповідності довговічності її і основного будівельного матеріалу. Одними з найбільш довговічних вважаються матеріали на основі рідкого скла. Розрізняють спінені рідкоскляні матеріали, що представляють собою продукти спінювання гідратованих розчин-

них стеклол, і композиційні матеріали, що включають гранульоване спучене рідке скло і зв'язуюче [2, с. 145–153].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Композиційні теплоізоляційні матеріали (ТІМ) на основі рідкого скла (РС) можуть бути отримані шляхом омонолічування зернистих наповнювачів зв'язуючим та виготовлення виробів у вигляді блоків, плит тощо. Процес отримання композиційних матеріалів може здійснюватись як при температурі навколишнього середовища (шляхом холодного спінювання, за допомогою газоутворювача, що штучно вводиться у сировинну композицію), так і за підвищених температур (шляхом гарячого спінювання де пороутворювачем виступає силанольная або воднево-пов'язана молекулярна вода, що виділяється при нагріванні до 300–500°C) [3, с. 39–45].

Технології холодного спінювання мають такі важливі переваги перед технологіями гарячого

спінювання, як мала енергоємність і простота процесу виробництва. Однак холодним спінюванням не вдається отримати міцні і безусадкові матеріали через великі залишкові деформації, які протікають під час сушки матеріалу, оскільки після затвердіння матеріал містить ще деяку кількість води, яка повільно вивільняється та сприяє протіканню усадкових явищ, що призводить до розтріскування матеріалу [4–5]. Тому в цій роботі для усунення вказаних недоліків пропонується у рідкоскляну композицію, що спінюється, ввести гранульований наповнювач.

Постановка завдання. Метою роботи є визначення найбільш ефективного наповнювача для отримання композиційних ТІМ на основі рідкоскляного грануляту шляхом холодного спінювання, який базується на дослідженні основних фізико-механічних властивостей даних матеріалів.

Виклад основного матеріалу. Ефективність введення гранул полягає в зменшенні деформативності і усадкових явищ ТІМ та запобіганні розтріскуванню завдяки зниженню внутрішньої напруги; підвищенні їх міцнісних показників, оскільки гранульований матеріал володіє певною пластичною деформацією; зменшенні гігроскопічності та водопоглинання матеріалу, оскільки на поверхні гранул при спученні утворюється ущільнена оболонка, яка уповільнює кінетику поглинання води та її пари.

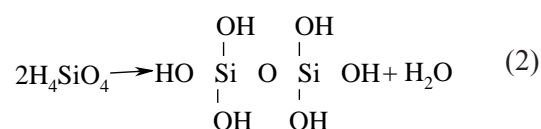
Процес приготування композиційних матеріалів шляхом холодного спінювання включає такі стадії: отримання гранульованого наповнювача, змішування компонентів сировинної маси для приготування зв'язуючого, змішування зв'язуючого з гранулами та формування виробу, спінювання маси за допомогою газоутворювача, затвердіння спіненої маси, сушка виробу при температурі навколишнього середовища.

Міцність наповнених композиційних матеріалів на основі рідкого скла, як і інших композитів, визначається багатьма факторами: безпосередньо міцністю зв'язуючого і наповнювача, співвідношенням їх міцнісних властивостей, ступенем адгезійної взаємодії між зв'язуючим і наповнювачем тощо. Рідке скло володіє високою реакційною здатністю, і введення в рідкоскляну систему у значній кількості тих чи інших наповнювачів майже завжди відбивається на кінетиці отвердження. Не так легко знайти речовини, які були б інертні по відношенню до рідкого скла. Тому рецептуру тієї чи іншої системи необхідно відпрацьовувати відразу за всією сукупністю властивостей, як до отвердження, так і після нього [6].

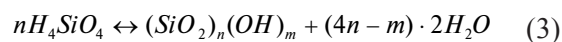
Для підвищення міцності композиційного теплоізоляційного матеріалу в рецептуру вводять різні мінеральні наповнювачі в'язучої або інертної дії.

При змішуванні в'язучої речовини – портландцементу з водою, вона утворює каменеподібне тіло. Утворення каменеподібних тіл зумовлено процесом поліконденсації з утворенням тривимірних сіток, який протікає при змішуванні цих речовин з водою.

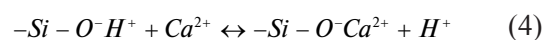
Процес твердіння цементу ґрунтується на утворенні хімічних сполук між вапном, кремнеземом, глиноземом і водою (тобто це процес гідратаційного твердіння). При гідратаційному твердінні цих неорганічних в'язучих речовин відбувається утворення з водного розчину (причому вода є не лише дисперсійним середовищем, але і бере участь у хімічній реакції) принципово нової в хімічному і фізико-хімічному сенсі фази новоутворень, тобто утворення кристалічного зростка – цементного каменю. Передумовами до утворення міцного тіла є утворення мономерних і полімерних гідросилікатів кальцію (кристалічних і аморфних). Найважливішим силікатом є ортосилікат кальцію. При взаємодії з водою він піддається гідролізу з утворенням ортокремнієвої кислоти, яка вступає в реакцію поліконденсації:



І далі:

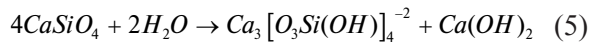


Полімерні кремнієві кислоти можуть утворювати солі кальцію (полімерні гідросилікати кальцію). Реакцію взаємодії силанольної групи з іоном кальцію в загальному вигляді можна представити як реакцію іонного обміну (реакцію хемосорбції), яка йде за схемою:



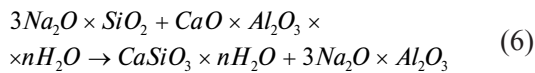
За звичайних умов при гідролізі двох молекул ортосилікату кальцію, як мінімум, утворюється один «зайвий» іон кальцію – «зайвий» моль гідро-

ксиду кальцію (і утворюються мономерні гідросилікати кальцію):

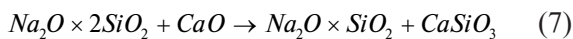


Високу механічну міцність матеріалу надають полімерні гідросилікати, схильні до переважної орієнтації в одному напрямку [7].

При додаванні рідкого скла до цементу вода, що міститься в ньому, йде на затворення цементу, а термін його схоплювання сильно скорочується. Зумовлено це тим, що в результаті хімічної реакції між лужним силікатом і складовими частинами цементного клінкеру (гідроалюмінати кальцію) утворюються колоїдні гідросилікати кальцію і алюмінат натрію:

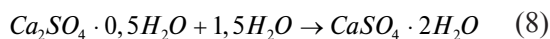


Крім того, протікає ще одна реакція, між рідким склом і вапном, що знаходиться в цементі з утворенням силікату кальцію:



Силікат кальцію дуже міцний і щільний матеріал [7], що буде сприяти застосуванню цементу як наповнювача для виготовлення композиційних ТІМ з метою підвищення їх міцнісних характеристик.

Аналогічно цементу, до утворення каменеподібних тіл призводить і реакція алебастру (напівводного гипсу) з водою:



Таким чином, у результаті гідратаційного твердіння напівводного гипсу утворюється двоводний гипс. А це іонне з'єднання, в якому окремі сульфогрупи роз'єднані іонами кальцію. Тому двоводний гипс не можна зараховувати до високомолекулярних з'єднань. Сірка з киснем утворює лише дуже нестійкі, гетероланцюгові полімери $(SO_3)_n$, які легко гідролізуються. Тобто за звичайних умов твердіння алебастру не утворює полімерних з'єднань, а утворює лише кристалічні решітки двоводного гипсу [8, с. 129–207].

Таким чином, при введенні в'язучих речовин (цементу і алебастру) до складу рідкоскляної композиції (РСК) для виготовлення теплоізоляційних

матеріалів вони будуть виконувати функцію як наповнювача (підвищуючи в'язкість композиції), так і отверджувача (сприяючи утворенню каменеподібних тіл при реакції з водою).

Основні властивості спіненого матеріалу із застосуванням алебастру і цементу представлені на рис. 1–3.

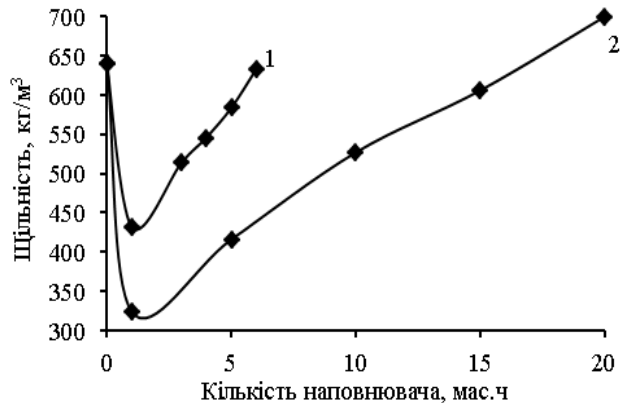


Рис. 1. Вплив виду і кількості наповнювача на щільність композиційного теплоізоляційного матеріалу: 1 - цемент; 2 - алебастр

З даних рис. 1 видно, що зразки, отримані із застосуванням цементу, мають у 1,5 рази більшу щільність, ніж у разі алебастру. Надлишковий вміст цементу у складі зв'язуючого понад 15 мас. ч призводить до активної взаємодії його з водою, яка міститься у рідкому склі, і до утворення каменеподібного тіла, внаслідок чого зменшується коефіцієнт спінювання і істотно збільшується щільність до 700 кг/м³ при 20 мас. ч цементу. Із застосуванням алебастру щільність зразків також достатньо висока 432–633 кг/м³ при кількості 1–5 мас. ч, оскільки збільшується в'язкість системи, і швидкість затвердіння композиції значно перевищує швидкість спінювання.

Таким чином, застосування окремо цементу або алебастру призводить до занадто інтенсивної реакції їх з рідким склом. Алебастр діє занадто енергійно і композиція швидко твердне. Цемент у малій кількості повільно набирає в'язкість, а при надлишку сприяє швидкому утворенню каменеподібних тіл. Саме тому слід комбінувати ці наповнювачі. На підставі проведених експериментів було визначено оптимальне співвідношення алебастру і цементу у РСК, яке складає 5 і 15 мас. ч відповідно, така кількість компонентів дозволяє розширити часовий інтервал затвердіння композиції і отримати досить міцний матеріал. Властивості такого матеріалу представлені в таблиці 1.

Таблиця 1
Властивості композиційного теплоізоляційного матеріалу з застосуванням алебастру і цементу у кількості 5 і 15 мас. ч відповідно

Найменування показника	Значення показника
Коефіцієнт спінування	4,6
Щільність, кг/м ³	244
Вологість, %	18,8
Водопоглинання, %	45,4
Сорбційна вологість, %	12,5
Лінійна температурна усадка, %	4,7
Межа міцності при 10%-вій деформації стискування, МПа	0,5
Межа міцності при вигині, МПа	0,4
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,065

З даних таблиці видно, що використання комбінованого наповнювача алебастру і цементу у складі зв'язуючого при отриманні ТІМ холодного спінування дозволяє розширити часовий інтервал затвердіння РСК і отримати матеріал з низькою щільністю (244 кг/м³), яка в 2–3 рази нижче за окреме застосування цементу і алебастру при збереженні на такому ж рівні міцнісних показників.

Дані рис. 2 і табл. 1 свідчать, що найменшими показниками водопоглинання і сорбційної вологості характеризується матеріал з комбінуванням алебастру з цементом і складають вони, відповідно, 45,4% і 12,5%. У разі застосування окремо алебастру і цементу у максимальній кількості 6 мас. ч і 20 мас. ч, відповідно, показники водопоглинання мають нижчі значення (42,3%

і 40,2% відповідно), але досягається це завдяки високій щільності матеріалу та зниженню пористості зразків. При окремому застосуванні 5 мас. ч алебастру і 15 мас. ч цементу водопоглинання складають порядку 48% за щільності зразків 584 і 606 кг/м³ відповідно.

Сорбційна ж вологість навіть за максимальної кількості алебастру і цементу при окремому їх застосуванні, яка складає 16%, вище ніж у разі комбінування наповнювачів, коли вона дорівнює 12,5%. Це свідчить про утворення найбільш впорядкованої структури ТІМ, яка запобігає проникненню парів вологи всередину матеріалу.

Межа міцності при стискуванні і при вигині теплоізоляційних матеріалів зі збільшенням кількості цементу зростає і за максимальної його кількості складає 0,64 МПа і 0,82 МПа, що пояснюється утворенням каменеподібного тіла внаслідок реакції цементу з водою, яке зумовлено процесом поліконденсації з утворенням тривимірних сіток. Показники міцності матеріалу зі збільшенням кількості алебастру також зростають внаслідок збільшення щільності і зменшення пористості зразків та складають відповідно 0,68 МПа і 0,8 МПа при стиску і вигині при 6 мас. ч наповнювача. За недостатньої кількості наповнювача (менше 1 мас. ч) піна є дуже крихкою, і її без ушкодження неможливо витягнути з форми. Комбінуванням алебастру з цементом вдається досягти достатньо високі міцнісні показники, які складають при стискуванні і при вигині відповідно 0,5 МПа і 0,4 МПа, при щільності зразків втричі меншій, ніж з застосуванням алебастру та цементу окремо. Передумовами до утворення міцного матеріалу

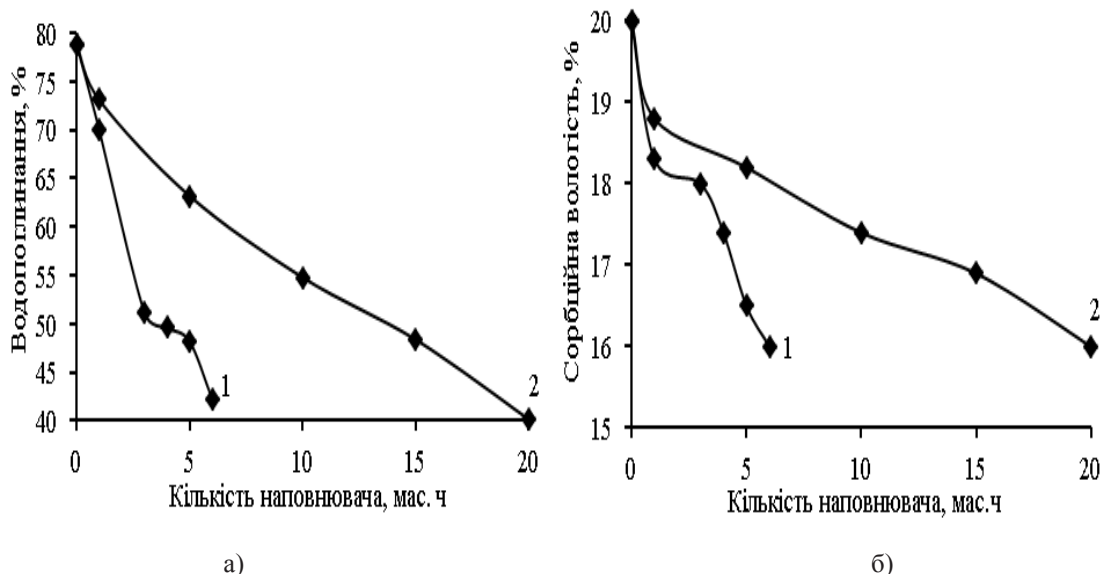


Рис. 2 Вплив виду і кількості наповнювача на водопоглинання (а) і сорбційну вологість (б) композиційного теплоізоляційного матеріалу: 1 - цемент; 2 - алебастр

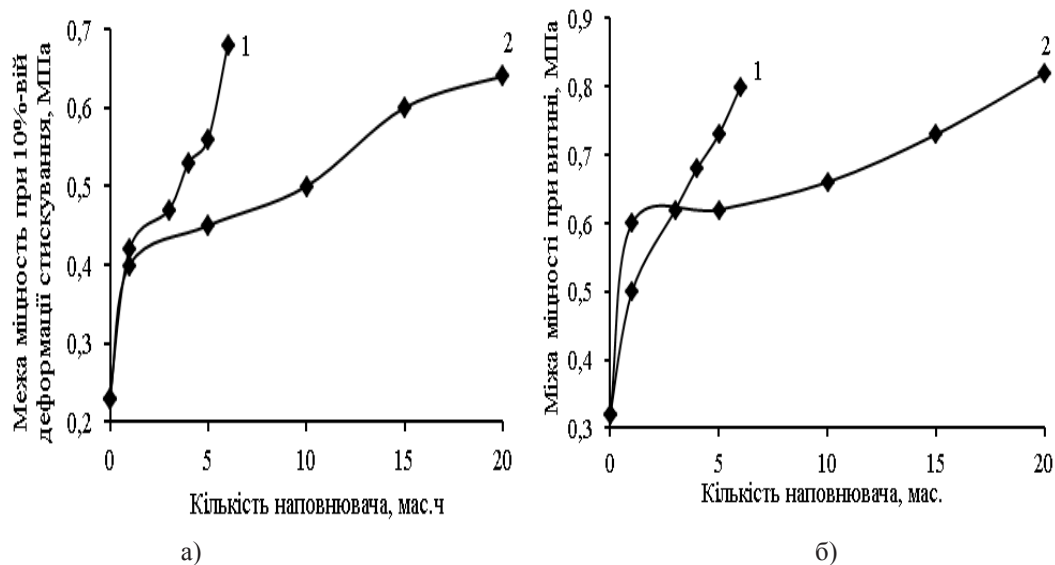


Рис. 3. Вплив виду і кількості наповнювача на межу міцності композиційного теплоізоляційного матеріалу при 10%-вій деформації стискування (а) і при вигині (б): 1 - цемент; 2 - алебастр

з застосуванням комбінації цементу і алебастру є утворення мономерних і полімерних гідросилікатів кальцію (кристалічних і аморфних), які надають високу механічну міцність матеріалу, завдяки схильності до переважної орієнтації в одному напрямі, внаслідок присутності цементу, та утворення кристалічної решітки двоводного гіпсу, внаслідок введення алебастру.

У разі виготовлення ТІМ холодного спінування наповнювач виконує ще і роль стабілізатора піни, оскільки підвищує в'язкість РСК та не дає піні осісти до моменту її отвердження. Для отримання якісного матеріалу необхідно, щоб швидкість гелеутворення РСК була дещо вище швидкості виділення газу. Комбінування алебастру з цементом задовольняє цій вимозі і дозволяє розширити часовий інтервал отвердження композиції, стабілізувати спінену систему і, як наслідок, отримати

матеріал з низькою щільністю та достатньо високою міцністю, а також знизити водопоглинання та сорбційну вологість ТІМ.

Висновки. Доведено, що використання комбінованого наповнювача алебастру і цементу у кількості 5 і 15 мас. ч відповідно у складі зв'язуючого при отриманні ТІМ холодного спінування дозволяє розширити часовий інтервал затвердіння РСК, що дає змогу здійснити рівномірне перемішування компонентів композиції та сформувати виріб. Отримані матеріали характеризуються низькою щільністю (244 кг/м^3), яка в 2–3 рази нижче за окреме застосування цементу і алебастру за збереження на такому ж рівні міцнісних показників, що позитивним чином впливає на теплоізоляційні властивості матеріалів та дасть змогу для ефективного їх використання для теплоізоляції різних будівель та споруд.

Список літератури:

1. Теплоизоляционные материалы. Выбор теплоизоляционных материалов. URL: <http://www.builderclub.com/statia/teploizolyacionnye-materialy-vybor-teploizolyacionnyh-materialov>.
2. Зарубина Л.П. Теплоизоляция зданий и сооружений. Материалы и технологии: 2-е изд. Санкт-Петербург : БХВ – Петербург, 2012. 416 с.
3. Малявский Н.И. Щелочно-силикатный утеплитель. Свойства и химические основы производства. *Российский химический журнал*. 2003. Т. 4. С. 39–45.
4. Способ получения теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла: пат. 2177922 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2000122266/03; заявл. 24.08.2000; опубл. 10.01.2002.
5. Способ получения блоков пеносиликата: пат. 2225373 (13) С1 Россия: МПК С03С11/00. № 2002123820/03; заявл. 06.09.2002; опубл. 03.10.2004.
6. Композиты на основе стекла. Виды композиционных материалов на основе стекла. URL: <https://studopedia.org/8-47123.html>.
7. Использование жидкого стекла в качестве ускорителя твердения цементов. URL: <http://www.ecohim.spb.ru/Prod31.htm>.
8. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Ленинград: Химия, 1967. С. 129–207.

Rymar T.E. STUDY OF THE INFLUENCE OF FILLERS ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE THERMAL INSULATION MATERIALS OF COLD FOAMING BASED ON LIQUID GLASS

The article investigates the properties of composite thermal insulation materials based on liquid glass in order determining the most effective filler to obtain these materials. Receiving of composite materials is carried out by means of grouting liquid-glass granulate of binder, also on the basis of liquid glass, which is foamed chemically at ambient temperature. Efficiency of introduction of granules consists in reduction of deformability and shrinkage phenomena of the foamed materials and prevention of their cracking due to decrease in internal tension, increase in their strength characteristics, decrease in hygroscopicity and water absorption. Binders – cement and alabaster – were used as fillers, which serve both as a filler (increasing the viscosity of the composition) and as a hardener (contributing to the formation of stonelike states in reaction with water). When these substances are introduced into a liquid-glass binder, they bind an excessive amount of water contained in the liquid glass in their crystal lattice, which allows increasing the strength of insulation materials. In case of manufacturing of thermal insulating materials of cold foaming the filler also acts as a stabilizer of foam as it increases the viscosity of liquid glass composition and does not allow the foam to settle by the time of its curing. To obtain a quality material, it is necessary that the gelation rate of the liquid-glass composition is slightly higher than the gas emission rate. Combination of alabaster with cement meets this requirement and allows to extend the hourly curing interval of the composition and stabilize the foam system, and as a result, to obtain a material with low density and sufficiently high strength, and reduce its water absorption and sorption humidity. Such materials have a density of 244 kg/m^3 , which is 2–3 times lower than the separate application of cement and alabaster, while maintaining the same level of strength, which will positively affect the thermal insulating properties of materials, which will make it possible to effectively use them for the thermal insulation of various buildings and structures.

Key words: *composite thermal insulation materials, liquid glass, fillers, binding agents, physical-mechanical properties.*